

SÉRIE A, n° 3245

N° D'ORDRE :

4117

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIANNE BARUCH-WEILL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
DE LA SILICE VITRIFIÉE EN CONTACT AVEC DES
SOLUTIONS AQUEUSES : COMPORTEMENT DES SUS-
PENSIONS, MOBILITÉS ÉLECTROKINÉTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 janvier 1959 devant la Commission d'examen.

M. E. BAUER..... *Président.*

Mlles Y. CAUCHOIS..... }
M. QUINTIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

SÉRIE A, n° 3245

N° D'ORDRE :

4117

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MARIANNE BARUCH-WEILL

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
DE LA SILICE VITRIFIÉE EN CONTACT AVEC DES
SOLUTIONS AQUEUSES : COMPORTEMENT DES SUS-
PENSIONS, MOBILITÉS ÉLECTROKINÉTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 janvier 1959 devant la Commission d'examen.

M. E. BAUER..... *Président.*

Mlles Y. CAUCHOIS..... } *Examineurs.*
M. QUINTIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	TRELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique générale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCANT	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU ...	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique des solides.
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
WURMSER	T	Riol. physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	CHADEFAUD	T	Botanique.
QUENRY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).

PROFESSEURS (suite)

GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	ROUAULT	T	Physique générale.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	BARCHWITZ		Chimie physique.
E. ROCH	T	Géologie.	BROSSEL		Physique atomique.
SCHATZMANN		Astrophysique.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.)
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	CAMUS		Biol. vég. (P.C.B.).
ZAMANSKY	T	Mathém. générales.	CASTAING		Physique générale.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
RIZET		Génétique.	MOYSE		Physiologie végétale.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.)
SOUCHAY	T	Chimie générale.	PULLMANN		Chimie théorique.
AIGRAIN	T	Électrotechnique.	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
BRUSSET		Chimie minérale.	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
M. LEVY		Physique théorique.	VILLE		Économétrie.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	DODÉ	T	Chimie.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	GUINOCHE	T	Biologie végétale (Orsay).
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL-JACOTIN			M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} LELONG-PERRAND	T	Mathématiques.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BELLAIR	T	Mathématiques (E.N.S.).	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
COTTE	T	Géologie (S.P.C.N.).	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
J.-E. DUBOIS	T	Physique (M.P.C.).	DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
LAMOTTE	T	Chimie (S.P.C.N.).	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
LE ROLLAND		Zoologie (E.N.S.).	P. GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
André MICHEL	T	Mécanique des fluides.	G. LUCAS	T	Géologie.
OLMER	T	Chimie (S.P.C.N.).			
	T	Énergétique générale.			

Secrétaire Général Ch. MONIER

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris avec l'aide matérielle du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à remercier tout particulièrement M. E. Bauer et Mlle Y. Cauchois, Professeurs à la Sorbonne, qui m'ont accueillie dans leur laboratoire et qui m'ont donné de précieux conseils ; M. J. Guastalla, Directeur de Recherches, qui m'a initiée à la recherche et qui a guidé ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance ; M. M. Mathieu, mon « Parrain » au C. N. R. S. qui a suivi mon travail et qui m'a prodigué ses encouragements ; Mlle N. Choucroun, Directeur de Recherches, dont les conseils sont à l'origine de la réalisation de la cellule de microélectrophorèse et M. Lespingual, Ingénieur, qui a su réaliser le canal de cette cellule.

Que mes camarades du service et spécialement Mme Jacqueline Michel, Mlle Nicole Benhamou et Mme Aimée Destruel trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leur amical concours.

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE QUELQUES PROPRIÉTÉS
DE LA SILICE VITRIFIÉE EN CONTACT
AVEC DES SOLUTIONS AQUEUSES :
COMPORTEMENT DES SUSPENSIONS,
MOBILITÉS ÉLECTROCINÉTIQUES ⁽¹⁾**

Par Mme MARIANNE BARUCH-WEILL

Le présent travail a pour but principal l'étude de quelques propriétés des particules solides en suspension aqueuse. Après avoir observé la stratification dans la sédimentation de différents solides finement divisés en suspension dans l'eau, nous nous sommes proposé d'aborder l'étude de ce curieux phénomène en essayant de mettre directement en évidence des interactions entre particules par l'étude de l'équilibre statistique des suspensions. Espérant que l'étude d'une grandeur reliée à la charge électrique de la particule en suspension pourrait apporter des renseignements utiles, nous avons entrepris de mesurer la mobilité d'électrophorèse des particules en suspension aqueuse. Nous avons choisi la silice vitrifiée broyée comme solide d'étude.

I. — Stratification des suspensions.

Ce phénomène, très général, s'observe sur des solides finement divisés, en suspension dans un liquide.

Une suspension de particules, dont l'aspect évoque un gradient de concentration vertical, laissée à l'abri de variations brusques de température, s'organise en zones (ou strates), séparées les unes des autres

⁽¹⁾ Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 26 janvier 1959 devant la commission d'examen.

par des surfaces de discontinuité parfaitement nettes, au bout d'un temps variable selon le solide et le liquide en présence.

Le phénomène de stratification est connu depuis longtemps. Les premières observations semblent dues à Schloesing (30) (1874), sur des particules d'argile en suspension dans de l'eau légèrement alcaline. Vers la même époque, Brewer (8) (1884), Barus (5) (1886) et Williams (36) (1895) observent et étudient qualitativement les strates.

Parmi les diverses hypothèses successivement proposées pour expliquer la stratification, nous citerons l'idée d'Ehrenberg et Schultze (15) (1914), selon laquelle la stratification serait provoquée par une variation discontinue des tailles de particules.

La deuxième hypothèse, entrevue par les premiers observateurs, et principalement développée par Mendenhall et Mason (22) (1923), repose sur l'idée que les strates n'apparaissent qu'en présence d'un gradient de température horizontal.

Morison (24) (1925) analyse l'influence de la lumière et conclut qu'une illumination faible est nécessaire à la formation des strates tandis qu'une illumination violente les détruit.

Pour essayer de mieux comprendre l'effet de température, Berg (6) (1940), a réalisé des séries très soignées d'expériences avec deux types de solide divisé dont les caractéristiques granulométriques étaient bien différentes. L'un correspond à une distribution continue de tailles de particules ; l'autre contient au contraire des particules dont les tailles varient assez brusquement. Il étudie séparément l'effet de la concentration de la suspension et l'effet de température. Dans le cas de suspensions de particules dont la taille varie de façon continue, Berg ne confirme pas les résultats de Mendenhall et Mason. Dans le cas de suspensions de particules dont la taille varie de façon quasi discontinue, Berg montre que l'effet des courants de convection se manifeste par une accusation de la netteté des surfaces de discontinuité.

Signalons enfin deux observations : l'une de La Rocca et Burlage (21) (1945) sur l'apparition de strates dans des suspensions de bentonite et l'autre de Hill (19) (1954) sur des suspensions de carbonates de baryum et de strontium dans l'alcool méthylique. Les strates observées par Hill apparaissent dans l'obscurité et à température constante.

En conclusion, nous pouvons dire que depuis que l'on cherche à expliquer le phénomène de stratification, deux hypothèses principales s'affrontent : l'une basée sur une discontinuité de tailles de particules, l'autre basée sur l'importance du rôle des courants de convection.

Nous exposerons maintenant nos observations en analysant dans quelle mesure elles affirment ou contredisent les données de la littérature.

Les solides que nous avons utilisés sont, d'une part, la poudre de pyrex, et la silice vitrifiée broyée et, d'autre part, la bentonite et la montmorillonite (argiles). La différence essentielle dans le comportement des verres et celui des argiles réside dans le temps nécessaire à la

formation des strates (dans l'eau par exemple) et la stabilité des strates. Nous avons généralement observé la formation des strates dans des tubes de 30 cm de haut et de 3 cm de diamètre. Dans le cas de pyrex ou de silice vitrifiée les strates apparaissent après 24 heures et durent 10 jours environ tandis que dans le cas des argiles elles n'apparaissent qu'après 4 jours mais durent plus d'une année. Nous avons adopté comme matériau d'étude la poudre de silice vitrifiée broyée provenant des Etablissements Quartex. Elle correspond à des chutes de « quartz opaque » provenant de sable de Fontainebleau aggloméré, recuit à $1\,200^{\circ}$ - $1\,400^{\circ}$ puis broyé.

Précisons que les conditions de température « favorables » à la formation des strates correspondent à de légères irrégularités dans la distribution de la température dans la colonne de suspension. En effet, si les strates n'apparaissent pas en thermostat, elles ne se forment pas non plus au voisinage d'un radiateur ou devant une fenêtre ouverte. Par contre, nous avons observé la formation de strates en chambre noire à condition que les récipients contenant les suspensions ne soient pas en thermostat. Pour décider si le facteur important était la température ou la lumière nous avons placé des suspensions dans un thermostat où nous n'avons pas observé de strates. En dérégulant le thermostat ou en chauffant localement à l'aide d'une ampoule de 1,5 V on voit apparaître des strates. Si par ailleurs, on illumine une suspension organisée en strates à l'aide d'un tube fluorescent, les strates ne sont pas perturbées.

Nous sommes donc d'accord avec la conclusion de Berg sur l'importance du rôle joué par les courants de convection dans le phénomène de stratification.

Signalons que nous avons observé, comme nos prédécesseurs que les strates tombent régulièrement avec le temps, tout en s'étendant en hauteur. Si on applique la loi de Stokes à la vitesse de chute d'une strate on peut calculer un rayon de particules supposées sphériques qui tomberaient avec cette même vitesse. Comme on le verra par la suite, le rayon ainsi calculé est comparable en ordre de grandeur à celui obtenu à partir de l'équilibre de répartition de la suspension.

Nous décrirons également une expérience qui nous paraît intéressante. Nous avons prélevé au bout de 3 jours les zones 1 et 2 d'une suspension de silice vitrifiée dans l'eau (la zone 1 est la première zone comptée à partir de la surface supérieure puis la zone immédiatement sous-jacente est la zone 2). Chaque zone a été mise séparément dans une éprouvette de 15 cm de haut et de 2,5 cm de diamètre ; on observe après 48 heures que la zone 1 reste trouble tandis que la zone 2 qui se compose de deux parties séparées par un « ménisque » présente une partie supérieure *claire*. Cette expérience prouverait qu'il y a dans une zone de type 2, exclusion des particules les plus fines au profit d'une zone supérieure. D'autre part, l'examen microscopique direct de la

zone 2 aussitôt après son prélèvement paraissait indiquer que cette zone ne contenait pas de particules très fines.

Nous avons observé par ailleurs que si l'on dépose une goutte d'encre à la surface d'un tube contenant une suspension organisée en strates, la goutte s'étale sur chaque surface de discontinuité avant qu'un filet ne s'en détache vers la strate inférieure. M. Clavier (10) a observé des faits analogues avec des colorants à grosses micelles déposés dans des suspensions de sulfate de baryum additionné de calgon. Par contre, il

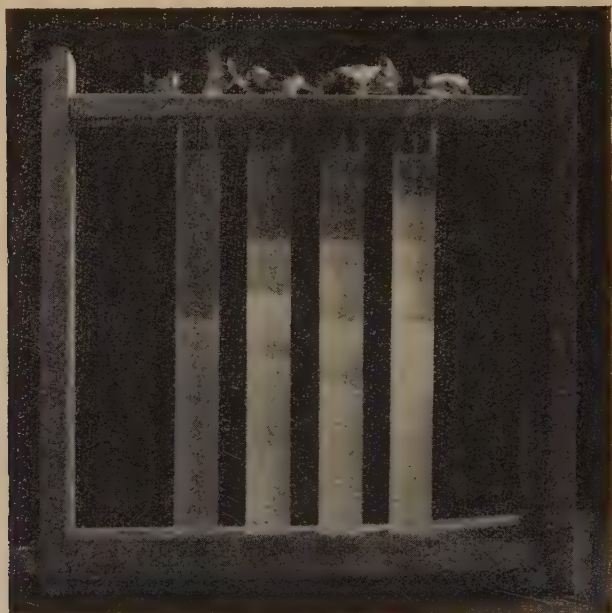


Fig. 1.

signale que les colorants dissous moléculairement pénètrent uniformément dans une suspension stratifiée.

Parmi nos observations, celle que nous croyons la plus importante est relative à l'effet de l'acide chlorhydrique. Voici la description de l'expérience : dans six tubes identiques on met 2 g de poudre de silice vitrifiée et 120 cm³ environ d'eau ou d'acide chlorhydrique ; on ajuste soigneusement les niveaux de façon que toutes les surfaces libres soient dans un même plan horizontal. On réalise ainsi la série de suspensions de silice vitrifiée dans l'eau et en solution chlorhydrique, à pH 3,5 : 3 ; 2,5 ; 2. Les six tubes sont placés dans l'ordre suivant : eau, pH 3,5 ; 3 ; 2,5 ; 2 ; eau, dans un support ; les deux tubes contenant les suspen-

sions dans l'eau sont placés aux extrémités du support de façon à déceler des irrégularités violentes de température de la pièce. On obtient, toutes conditions égales par ailleurs, d'autant moins de strates dans les tubes (et des strates d'autant plus étendues) que le pH est plus bas. La figure 1 représente l'état des quatre tubes de suspensions acidifiées après trois jours. Mais si l'on effectue une expérience analogue non plus avec l'acide chlorhydrique mais avec du chlorure de potassium à diverses concentrations, on n'observe pratiquement aucun effet de l'électrolyte sur l'allure des strates. On pourrait alors penser que la charge électrique des particules joue un rôle dans le phénomène de stratification et c'est pour cette raison que nous avons étudié la microélectrophorèse des particules de silice vitrifiée en solutions aqueuses.

Cependant nous avons tenté de mettre directement en évidence des interactions entre particules, soit dans l'eau soit en milieu acide, en étudiant l'équilibre de répartition des suspensions. Nous décrirons d'abord ces expériences puis celles de microélectrophorèse.

II. — Équilibre statistique des suspensions.

Les expériences que nous allons décrire dans ce chapitre sont analogues à celles que Jean Perrin (27) a réalisées sur les suspensions de gomme-gutte en vue de déterminer le nombre d'Avogadro.

Principe. — Considérons un ensemble de particules en suspension, en état d'équilibre de répartition.

L'énergie potentielle d'une particule de poids apparent p (en l'absence de tout autre champ de force que celui de la pesanteur) se trouve augmentée de $p(h_2 - h_1)$ lorsque la particule s'élève du niveau h_1 au niveau h_2 . En conséquence, à la température absolue T , les nombres moyens de particules n_2 et n_1 , dans un volume donné, aux niveaux respectifs h_2 et h_1 , seront entre eux, d'après la relation de Boltzmann, dans le rapport :

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{p}{kT}(h_2 - h_1)}$$

k étant la constante de Boltzmann, ou :

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = -\frac{p}{kT}(h_2 - h_1). \quad (1)$$

On voit alors que si la particule n'est soumise qu'au seul champ de la pesanteur, le logarithme du nombre de particules est proportionnel à la hauteur du niveau considéré. La représentation graphique est linéaire et nous appellerons cette droite : « droite idéale » par analogie avec la loi des gaz parfaits. Dans le cas où la particule posséderait en plus de son énergie potentielle une énergie d'interaction vis-à-vis de

ses voisines, la représentation graphique du logarithme du nombre de particules en fonction de la hauteur indiquera, selon ses écarts à la droite idéale, le signe et la valeur de cette interaction.

Nous pouvons déduire de la pente de la droite idéale le rayon r de la particule. Si nous supposons la particule sphérique (rayon r), son poids apparent est égal à :

$$p = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho' - \rho) g,$$

ρ' et ρ étant les masses spécifiques respectives du solide et du liquide.

La pente de la droite idéale s'écrit alors :

$$\frac{\Delta \ln n}{\Delta h} = \frac{-p}{kT} = \frac{-\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho' - \rho) g}{kT}$$

relation d'où l'on peut tirer le rayon r de la particule.

Perrin (1904) par un raisonnement thermodynamique semblable à celui qui a permis à Laplace de relier l'altitude à la pression barométrique, était arrivé à une loi de raréfaction des émulsions diluées analogue à celle que représente l'équation (1).

Nous avons entrepris l'étude expérimentale de l'équilibre statistique des suspensions par une technique, analogue à celle utilisée par Perrin, qui consiste à dénombrer les particules à différents niveaux dans une cellule.

Préparation des suspensions. — Il est indispensable pour que l'expérience ait un sens de travailler avec des suspensions sensiblement monodisperses. On peut les obtenir soit par une série de sédimentations naturelles soit par centrifugations successives suivies de redispersions. La méthode des centrifugations, bien que plus rapide *a priori*, n'a pas été utilisée pour la préparation des suspensions, car nous avons constaté que les suspensions centrifugées se redispersaient mal. Nous avons donc employé la méthode des sédimentations naturelles qui consiste à réaliser les opérations suivantes :

1) *Elimination des particules supérieures à une taille donnée.* — On calcule, par application de la loi de Stokes, le temps nécessaire à la chute des particules supérieures à une taille donnée ; on prélève alors le liquide surnageant que l'on remet à sédimenter.

2) *Elimination des particules inférieures à une taille donnée.* — On calcule de même le temps au bout duquel on doit prélever le liquide surnageant de cette colonne de suspension, de hauteur connue, pour qu'il ne contienne que des particules inférieures à une taille donnée. On élimine ce liquide et on redisperse le culot dans l'eau distillée. On répète les opérations 1 et 2 de façon à encadrer la taille désirée.

Le solide étudié est la poudre de silice vitrifiée, broyée. Après calcination de 12 heures à 700° , on met 500 g de poudre en suspension dans 5 litres d'eau distillée. Les opérations de fractionnement (décrites aux paragraphes 1 et 2) durent environ 6 semaines, puis on recueille des suspensions fractionnées correspondant à des intervalles de taille suivante : rayon de $0,15 \mu$ à $0,20 \mu$; de $0,20 \mu$ à $0,25 \mu$; de $0,25 \mu$ à $0,30 \mu$; de $0,30 \mu$ à $0,35 \mu$ et de $0,35 \mu$ à $0,40 \mu$.

Appareil : Cellule et microscope. — La cellule utilisée doit être peu profonde et étanche. Après plusieurs essais nous avons adopté la forme indiquée (fig. 2) qui permet un remplissage aisé. Un emporte-pièce

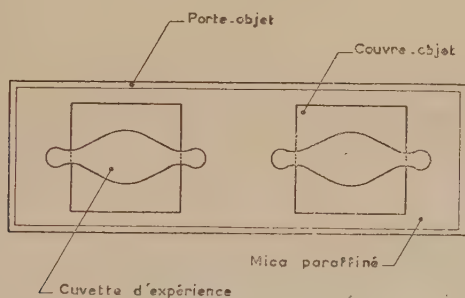


Fig. 2.

permet de découper dans un même rectangle de mica deux cuvettes identiques afin de construire des cellules doubles. La pièce de mica paraffinée est collée par chauffage entre un porte-objet et deux couvre-objets (chaque cuvette est obturée par un couvre-objet) préalablement nettoyés au mélange sulfochromique. La profondeur des cellules ainsi réalisées varie selon les fabrications de 60 microns à 80 microns.

La cellule après remplissage est bouchée à la paraffine afin d'éviter toute évaporation ; elle est ensuite placée en position horizontale sur le microscope. Il est nécessaire d'attendre un certain temps pour que la suspension soit en équilibre de répartition. Dans les conditions de nos expériences cette durée est de l'ordre de 20 minutes.

Nous observons les particules au microscope sur fond noir ; en effet, les particules dont les dimensions conviennent aux mesures décrites sont trop petites pour pouvoir être observées sur fond clair. Le grossissement est de 600 et le tube du microscope est vertical. Un micromètre oculaire quadrillé (gravé avec une croix centrale de façon à subdiviser le carré central en quatre carrés) permet de dénombrer les particules. Selon le niveau on compte les particules par quart de carré au voisinage du fond de la cellule où les particules sont très nombreuses puis par

carré, et par plusieurs carrés aux niveaux supérieurs où les particules sont raréfiées (nous avons vérifié que le dénombrement était indépendant de l'aire visée). La courbe de répartition se trace en ramenant les dénombrements à un même volume (aire d'un carré $\times$ profondeur de champ soit $15,7 \mu \times 15,7 \mu \times 4 \mu \approx 10^3 \mu^3$).

Il est indispensable de prendre de nombreuses précautions afin d'éviter tout échauffement de la préparation en cours d'expérience. Nous avons utilisé une cuve à faces parallèles de 10 cm de long, 5 cm de large et 10 cm de haut contenant une solution de sulfate de cuivre dans laquelle étaient plongés en outre plusieurs verres catathermiques (Des expériences où les précautions contre l'échauffement sont insuffisantes conduisent à une cassure sur la courbe de répartition).

Après avoir pris les précautions voulues nous avons pu vérifier qu'à l'équilibre de répartition, deux expériences successives donnent, aux erreurs d'expérience près, la même courbe de répartition. Une expérience dure de 10 à 15 minutes.

Les cellules doubles que nous avons utilisées permettent d'étudier dans des conditions très voisines une suspension dans l'eau et une suspension dans un électrolyte.

Les dénombrements sont particulièrement délicats au voisinage du fond de la cellule où les particules sont très nombreuses. Nous avons essayé d'étudier les suspensions en photographiant les particules aux différents niveaux. Nous avons toujours travaillé sur fond noir. Les résultats obtenus près du fond de la cellule sont bons mais il n'en est plus de même aux niveaux supérieurs : l'observation est gênée par les particules situées aux niveaux inférieurs qui forment un « fond lumineux ».

Nous avons toutefois vérifié que les résultats obtenus par photographie et par visées directes conduisaient à des droites de répartition de même pente.

Résultats. — Nous avons vérifié que quel que soit le mode de préparation d'une suspension : sédimentation naturelle ou centrifugation, on obtient la même droite de répartition correspondant à un intervalle de fractionnement donné. Le rayon calculé d'après la pente de la droite de répartition correspond à la limite inférieure de l'intervalle de fractionnement. On trouve par exemple que pour une suspension préparée de façon à contenir des particules de $0,20 \mu$ à $0,25 \mu$, le rayon calculé d'après la droite de répartition est $0,20 \mu$ (fig. 3).

Nous avons étudié les courbes de répartition correspondant aux différentes strates d'une suspension de silice vitrifiée dans l'eau et nous avons mesuré les vitesses de chute de ces mêmes strates. Pour cela nous avons mis à sédimenter 20 g de silice vitrifiée dans 1 200 cm³ d'eau distillée dans un tube de 5 cm de diamètre et de 80 cm de haut. Nous avons suivi la vitesse de chute de chaque strate en pointant la surface

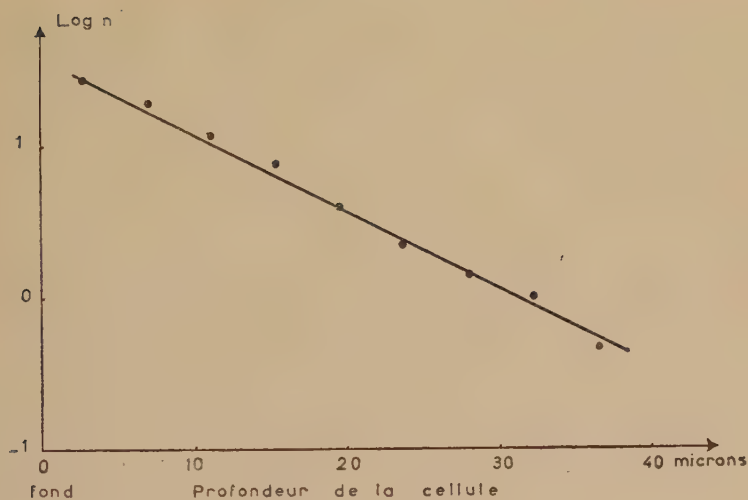


Fig. 3.

de séparation supérieure. Après 6 jours chaque strate a été prélevée et mise dans un tube de 23 cm de haut et de 2,5 cm de diamètre. Les droites correspondant à l'équilibre de répartition des différentes strates sont rassemblées sur la figure 4 (les droites ont été amenées à passer par un point commun pour faciliter la comparaison des pentes). Les rayons calculés d'après les pentes de ces droites sont indiqués dans la

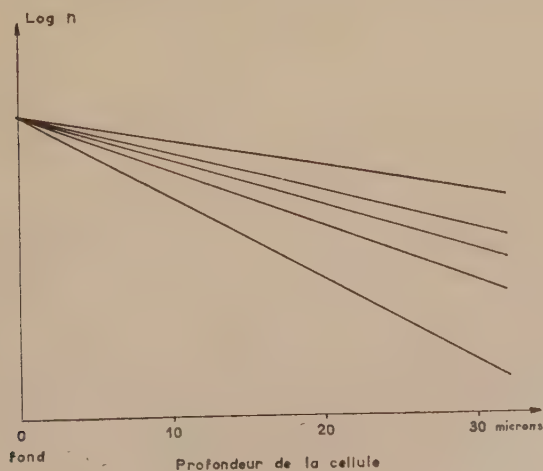


Fig. 4.

première colonne du tableau. Les rayons figurant dans la deuxième colonne correspondent à des particules sphériques qui tomberaient à la même vitesse que celle que l'on a mesurée pour chaque strate. Ces rayons sont calculés à l'aide de la loi de Stokes.

TABLEAU

Strate	Rayon en microns d'après l'équilibre de répartition	Rayon en microns d'après la vitesse de chute
1	0,14	0,24
2	0,16	0,28
3	0,17	0,35
4	0,18	0,37
5	0,21	0,46

Nous voyons qu'il existe une différence notable entre les valeurs des deux colonnes. Remarquons cependant les faibles différences de taille de particules correspondant aux différentes strates (valeurs d'une même colonne). Nous pensons que l'expérience de dénombrement des particules à l'équilibre de répartition n'est pas effectuée dans de bonnes conditions. Nous avons, en effet, insisté sur l'importance de la monodispersion des suspensions pour l'étude de leur équilibre de répartition ; or, rien ne nous prouve qu'une suspension prélevée dans une strate corresponde à un intervalle de fractionnement bien défini. Comme nous l'avons observé au cours d'expériences préalables sur l'équilibre de répartition des suspensions imparfaitement sélectionnées, la courbe de répartition — qui n'est plus une droite — peut risquer de se confondre sur une certaine longueur avec une droite dont la pente correspond aux particules les plus fines. Nous pouvons donc considérer que les valeurs de la première colonne se rapportent aux plus petites particules présentes dans les différentes strates.

Après ces expériences préliminaires, nous avons cherché s'il y avait une différence entre les courbes de répartition de suspensions de silice vitrifiée dans l'eau et dans des solutions d'HCl, de KCl et d'urée. Nous avons utilisé des suspensions dans HCl 10^{-3} M et 10^{-4} M, de KCl 10^{-3} M et 10^{-4} M et d'urée 6 M. Nous procédons de la manière suivante : au moment de l'expérience on prépare une suspension à laquelle on ajoute l'électrolyte ou l'urée et une suspension dans l'eau à la même concentration en particules. On utilise une cellule à deux cuvettes et on effectue successivement les deux séries de dénombrements. En milieu acide on observe qu'un certain nombre de particules se fixent sur le fond de

la cellule. La quantité fixée au bout d'un temps donné augmente avec l'acidité, si bien qu'il n'est pratiquement plus possible d'effectuer une expérience dans une solution plus concentrée que 10^{-3} M. Nous avons vu, en effet, qu'il était nécessaire d'attendre 20 minutes pour que la suspension soit en équilibre et dans le cas d'une suspension de silice vitrifiée dans HCl 10^{-2} M, on observe après 20 minutes un appauvrissement notable de la suspension. Il est difficile d'estimer dans quelle mesure une expérience effectuée dans HCl 10^{-3} M correspond à une suspension en état d'équilibre. On peut penser que la reproductibilité de deux expériences successives indique que la suspension se trouve pratiquement en état d'équilibre. On observe en général que la droite de répartition en milieu acide se place légèrement au-dessous de la droite correspondant à la suspension dans l'eau, tout en conservant, aux erreurs d'expérience près, la même pente.

Nous n'avons pas vu de différence systématique entre l'équilibre de répartition des suspensions dans l'eau et dans les diverses solutions étudiées.

L'effet des interactions éventuelles devait se manifester par une déviation à la droite idéale dans le domaine des fortes concentrations ; nous avons alors cherché à préciser les données expérimentales au voisinage du fond de la cellule. Grâce au micromètre à croix centrale nous avons pu faire des pointés plus exacts. Il est en effet impossible de déterminer en un « coup d'œil » un nombre de particules supérieur à 10. Dans le cas des suspensions les plus concentrées, le nombre de particules comptées par quart de carré près du fond de la cellule était de l'ordre de 10. Nous avons, dans ces conditions, évalué la distance moyenne des particules à partir de leur nombre dans un volume défini par le produit de l'aire visée par la profondeur du champ. Nous avons trouvé que des particules de rayon 0,2 micron étaient distantes de 3 microns environ. C'est la suspension la plus concentrée de toutes celles que nous avons étudiées.

En conclusion, dans les conditions décrites, l'équilibre de répartition des suspensions est représenté par une droite, aux erreurs d'expérience près ; donc rien ne nous permet de conclure à l'existence d'interactions, ni dans l'eau ni en présence d'électrolyte.

Cependant si dans l'étude de l'équilibre de répartition nous n'avons pas mis en évidence des différences de comportement entre des suspensions dans l'eau et dans des solutions d'électrolyte ou d'urée, nous pouvions espérer que l'étude d'une grandeur liée à la charge électrique des particules nous permettrait de constater des différences. C'est cette étude que nous allons aborder dans la suite de ce travail en décrivant les mesures de mobilité d'électrophorèse.

III. — Electrocinétique.

Rappel de relations classiques. Rapport des mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse. — Considérons une cellule contenant une suspension de particules dans laquelle plongent deux électrodes. L'action d'un champ électrique provoque un déplacement des particules par rapport au liquide (électrophorèse) et un déplacement du liquide par rapport aux parois de la cellule (électroosmose).

La relation entre la vitesse d'électroosmose $v_{E.O.}$ et le potentiel electrocinétique ζ repose encore actuellement sur les bases données par Helmholtz (17). On utilise dans le cas où les corrections de conductivité superficielle sont négligeables la relation :

$$v_{E.O.} = \frac{DE\zeta}{4\pi\eta}.$$

D constante diélectrique du liquide,

E champ électrique appliqué,

η viscosité du liquide,

ou pour la mobilité d'électroosmose $\mu_{E.O.}$:

$$\mu_{E.O.} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}.$$

Dans le cas de l'électrophorèse d'une particule isolante sphérique de rayon a la relation entre la mobilité et le potentiel electrocinétique dépend de l'importance relative de l'épaisseur de la couche double $1/\beta\epsilon$ et du rayon a . On admet actuellement à la suite des travaux de Smoluchowski (32), Debye et Huckel (12) et Henry (18) que :

pour $\beta\epsilon a < 1$:

$$\mu_{E.P.} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta}$$

et pour $\beta\epsilon a > 300$:

$$\mu_{E.P.} = \frac{D\zeta}{4\pi\eta}.$$

Le calcul de l'effet de relaxation dû à Overbeek (26) et à Booth (7) conduit à des relations plus complètes.

Nous voyons donc qu'une comparaison directe entre des valeurs de mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse obtenues avec une même interface solide-liquide pourra apporter des renseignements sur le facteur numérique de l'équation d'électrophorèse.

Cette comparaison n'a fait l'objet que de peu de travaux tout au moins sur des substances minérales. Van der Grinten (34) (1926) a travaillé sur de la poudre de verre (couvre-objet broyé) entre porte-objet et couvre-objet ; il annonce la valeur 1,5 pour le rapport des mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse ($\mu_{E.O.}/\mu_{E.P.}$) mais comme l'a fait remarquer Abramson (1) les positions des niveaux stationnaires étaient

incorrectes. Abramson tire des résultats expérimentaux de Van der Grinten la conclusion que le rapport $\mu_{E.O.}/\mu_{E.P.}$ varie entre 2 et 2,8. Une analyse des résultats expérimentaux de Van der Grinten nous a montré que seules les mobilités mesurées dans sa cellule la plus étroite suivaient une loi de distribution parabolique en fonction de la profondeur, dans ce cas le rapport est 2. Les autres résultats expérimentaux paraissent être perturbés par les courants de convection.

Nous allons dans ce qui suit chercher à déterminer des mobilités d'électrophorèse et d'électroosmose.

Principe de la mesure des vitesses d'électrophorèse et d'électroosmose. — Si nous appliquons un champ électrique à une suspension de particules contenue dans une cellule les phénomènes d'électroosmose et d'électrophorèse ont lieu simultanément.

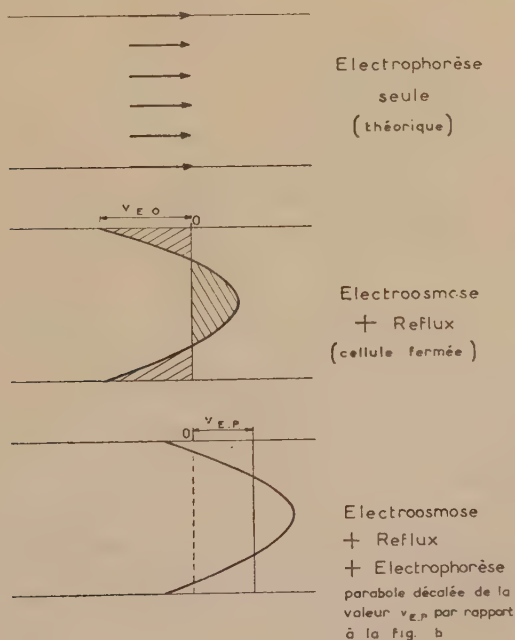


Fig. 5.

Le gradient de vitesse d'électroosmose se localise dans l'épaisseur de la couche double (épaisseur faible devant la profondeur de la cellule). Dans une cellule *ouverte*, le liquide se déplace dans son ensemble avec la vitesse d'électroosmose vers une électrode. Dans une cellule *fermée*,

une différence de pression se crée sous l'action du champ, entre les extrémités de la cellule et engendre un reflux de sens contraire à la vitesse d'électroosmose, ce qui implique l'existence de deux niveaux stationnaires. Le débit total de liquide à travers une section droite de la cellule est nul ; à l'état de régime les vitesses des filets liquides se répartissent en profondeur suivant une loi parabolique (fig. 5).

La position des niveaux stationnaires se calcule d'après le profil géométrique de la cellule. Dans le cas d'une cellule rectangulaire fermée, de profondeur d , la vitesse du liquide obéit à la relation dite de Smoluchowski qui s'établit facilement à partir des lois générales de l'écoulement laminaire ; les niveaux stationnaires sont situés à une distance de la paroi égale à :

$$x_1 = 0,212d \text{ et } x_2 = 0,788d.$$

Il faut cependant remarquer que les lois hydrodynamiques sont établies dans le cas de plaques parallèles infinies, de sorte que la relation de Smoluchowski ne peut en toute rigueur s'appliquer qu'au domaine où le rapport b/d (b largeur de la cellule ; d profondeur de la cellule) est extrêmement grand. Toutefois les corrections à apporter à la position des niveaux stationnaires ont été calculées suivant les valeurs du rapport b/d par Komagata, puis par Allen (20) (pour $b/d = 20$ le premier niveau stationnaire est situé à 0,202 de la profondeur totale de la cellule et non à 0,212, valeur correspondant à b infini).

Revenons à la vitesse des particules observée expérimentalement. Ce que nous venons de voir s'applique à la vitesse observée expérimentalement (v_{exp}) dans une cellule à condition d'ajouter en chaque point une valeur constante $v_{\text{e.p.}}$; en particulier, aux niveaux stationnaires, on mesurera directement la vitesse d'électrophorèse (fig. 5). On peut également déterminer la vitesse d'électrophorèse par intégration graphique ; Abramson (1) recommande particulièrement cette méthode dans le cas de cellule de faible épaisseur $d < 0,5$ mm. Dans le cas de notre cellule nous avons vérifié que les deux méthodes conduisaient aux mêmes résultats.

Remarquons que l'on a l'habitude, dans l'étude des phénomènes électrocinétiques, d'attribuer à la vitesse (ou à la mobilité) le signe correspondant à la charge du solide en contact avec le liquide étudié. Par conséquent pour une même interface solide-liquide on attribue aux vitesses d'électrophorèse et d'électroosmose le même signe.

Description de l'appareil. — Après les premières observations (Cotton et Mouton (11) (1904, Perrin (28)) des particules individuelles au microscope, Ellis (14) (1912) montre expérimentalement que la répartition des vitesses expérimentales suit, en fonction de la profondeur de la cellule, une loi parabolique. Les premières cellules employées étaient rectangulaires ; elles consistaient en un porte-objet et un couvre-objet

maintenus séparés soit par les électrodes (Ellis, 1912), soit par des cales (Van der Grinten (34), 1924). Audubert (4) (1922) réalise une cellule permettant d'éviter les phénomènes perturbateurs d'électrolyse. Mooney (23) (1924) utilise un capillaire cylindrique de verre. Abramson et Grossman (2) (1931) préconisent l'emploi d'une cellule rectangulaire. N. Choucroun (9) (1933) interpose dans ses « réservoirs » une gelée conductrice en vue d'empêcher la diffusion, dans le canal de mesure, d'ions créés aux électrodes. Smith et Lisse (31) (1936), puis Rutgers, Facq et Van der Minne (29) (1950) réalisent une cellule cylindrique où le niveau stationnaire est situé dans l'axe du tube.

Il existe actuellement dans le commerce des cellules d'électrophorèse. Toutefois nous nous sommes trouvé dans l'obligation de construire nous-même des cellules répondant aux conditions particulières imposées par nos recherches. Nous avons adapté la cellule de N. Choucroun à des examens sur fond noir.

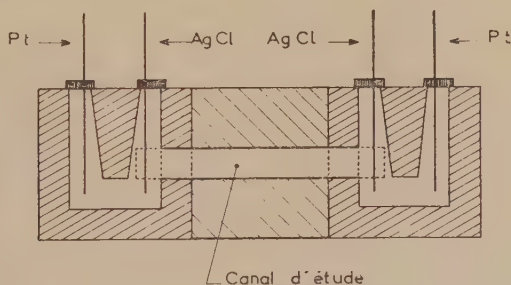


Fig. 6.

Notre cellule comprend un canal d'étude rectangulaire de 100 μ ou de 200 μ de profondeur communiquant avec deux réservoirs de 5 mm de profondeur. Les dimensions du canal (longueur 32 mm, largeur 6 mm, épaisseur 0,2 mm) sont telles que le rapport largeur/épaisseur = 30 ce qui conduit à placer le premier niveau stationnaire à 0,205 de la profondeur totale (valeur peu différente de la valeur calculée d'après le profil géométrique de la parabole). La forme des réservoirs indiquée sur la figure 6 permet un remplissage aisé de la cellule tout en conservant le principe de la forme en U qui évite une diffusion rapide des produits perturbateurs qui peuvent se former aux électrodes de platine. On assemble, par fusion d'une mince couche de paraffine fondue, les quatre pièces (porte-objet avec fenêtre, couvre-objet et les deux réservoirs) nécessaires à la réalisation de la cellule (fig. 6). Une cellule ainsi « collée » résiste à une vingtaine de nettoyages au mélange sulfochromique; elle est facilement démontable par chauffage lorsqu'une fuite indique la nécessité d'un réassemblage. Le champ élec-

trique est établi entre deux fils de platine placés dans les branches extérieures des réservoirs et reliés à des piles. Des électrodes sondes (en argent chloruré ou en platine) plongeant dans les branches intérieures des réservoirs au voisinage du canal et reliées à un voltmètre (V) à très grande résistance d'entrée (Multimesureur Lemouzy) permettent de connaître la différence de potentiel entre les deux extrémités du canal d'expérience (¹). La tension fournie par une batterie de piles permet d'obtenir dans le canal un champ soit de l'ordre de 4 V/cm dans la plupart des expériences, soit de l'ordre de 8 V/cm dans le cas où les mobilités sont très faibles. Le circuit d'utilisation comprend, outre les

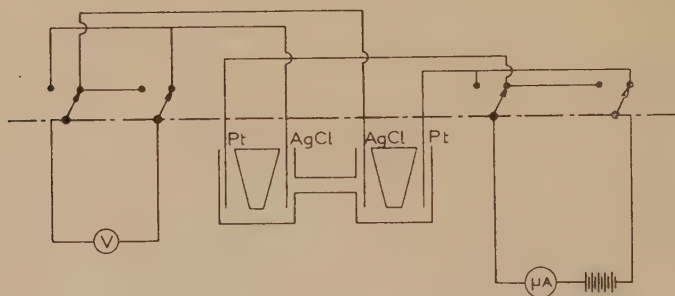


Fig. 7.

piles, un microampèremètre (μA) en série avec la cellule ; un commutateur inverseur à deux couronnes permet d'envoyer le courant dans un sens ou dans l'autre (fig. 7). Tous les fils électriques utilisés dans le montage sont blindés. Les quatre électrodes sont fixées sur une plaque d'isolant solidaire du chariot du microscope.

Le microscope muni d'un objectif ($\times 45$) et d'un oculaire ($\times 12,5$) est utilisé sur fond noir avec son tube horizontal. Un micromètre oculaire permet de déterminer la vitesse des particules après un calibrage préalable à l'aide d'un micromètre objectif. Une vis micrométrique solidaire d'un tambour gradué permet de repérer les déplacements du tube du microscope. La source lumineuse est une lampe pour éclairage microscopique du commerce (6 V).

La cellule n'est pas thermostatée, mais une cuve, contenant du sulfate de cuivre et des verres catathermiques, interposée sur le trajet des rayons lumineux empêche l'échauffement de la suspension. L'observation d'une distribution parabolique des vitesses, symétrique par rapport

(¹) La différence de potentiel ainsi mesurée est inférieure à la différence de potentiel aux bornes de la batterie de piles par suite de la surtension au niveau des électrodes de platine.

à l'axe de demi-profondeur est un indice en faveur de la stabilité de la température de la suspension au cours d'une expérience. Ceci nous a été confirmé par une mesure directe de la température dans le canal à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan donnant une précision du demi-degré.

Préparation des suspensions. — Nous avons entrepris ce travail avec de la poudre de silice vitrifiée de même provenance que celle utilisée dans la formation des strates et dans l'étude de l'équilibre de répartition. Par la suite, nous étant proposé de comparer les mobilités d'électrophorèse à celles d'électroosmose, nous nous sommes efforcé d'employer un solide en suspension de même nature que le matériau qui avait servi à fabriquer les parois de la cellule. Nous avons alors utilisé de la poudre de « quartz vitrifié transparent » qui est élaboré à partir du cristal de roche en faisant éclater le cristal au four électrique puis en le broyant. Dans la fabrication des plaques (porte-objets ou couvre-objets) le quartz est récuit à 1 800° puis poli. La poudre provient de fragments ayant subi le même traitement thermique. Il existe néanmoins une différence inévitable entre une plaque plane et une poudre qui est due au broyage. Rien ne nous prouve en effet que l'état de surface d'une paroi plane, dont le dernier traitement mécanique subi était un polissage, soit identique à celui d'une particule obtenue par broyage.

La poudre broyée est calcinée, puis lavée avec $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M}$ par agitation pendant 2 heures. Le rinçage s'effectue en laissant la poudre sédimenter naturellement puis en prélevant le liquide surnageant et en le remplaçant par de l'eau distillée. On répète ces opérations jusqu'à ce que le pH de deux liquides surnageants successifs soit identique ; on sépare alors le dernier liquide surnageant du culot de sédimentation et c'est cette suspension, ainsi grossièrement fractionnée, qui servira de suspension d'étude.

Les solutions (HCl , KCl , urée, C_{12}Br) sont préparées à l'eau tridistillée, les solutions de KCl et d'urée sont purifiées par moussage ; la sérumalbumine (Armour « Crystallized Bovine Plasma Albumin ») est utilisée dans une solution tampon acide acétique-acétate de sodium.

Les solutions sont ajoutées à la suspension de quartz dans l'eau au moment de l'expérience ou quelques heures au préalable dans le cas de solutions diluées.

Mode opératoire et représentation des résultats. — Avant chaque expérience la cellule est nettoyée rapidement au mélange sulfochromique puis longuement rincée à l'eau distillée. La suspension à étudier est alors introduite dans la cellule en évitant soigneusement toute bulle d'air. Dans le cas de suspensions contenant de très faibles quantités de substances adsorbables il est parfois utile de recouvrir au préalable les parois de la cellule en faisant passer une solution à même concentra-

tion en substance dissoute que la suspension ; on évite ainsi l'appauvrissement de la suspension au profit des parois. La cellule est alors mise en position sur la platine du microscope et les quatre électrodes, après nettoyage, sont introduites dans la cellule et fixées sur la plaque d'isolant. La cellule est bouchée à la paraffine.

L'expérience consiste à déterminer, à un niveau donné, le temps mis

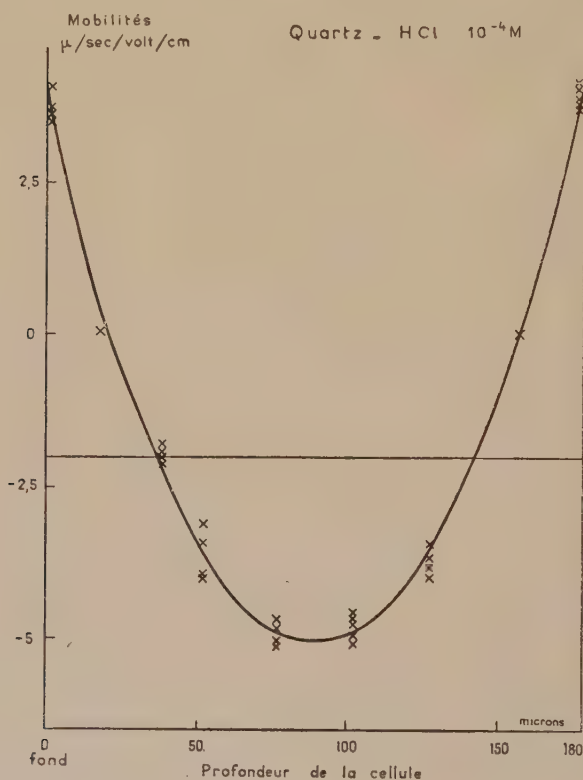


Fig. 8.

par une particule, pour parcourir une certaine distance repérée sur le micromètre oculaire. L'expérimentateur note en même temps le niveau, la différence de potentiel entre les électrodes sondes et l'intensité du courant. On effectue généralement, à chaque niveau, trois ou quatre pointés dans chaque sens de passage du courant. La profondeur de champ étant dans notre cas de 4μ environ, nous avons effectué des pointés espacés de 20μ (ou de 10μ au voisinage des niveaux stationnaires). Une expérience dure environ 15 minutes.

Nous représentons les résultats en portant sur l'axe des ordonnées les mobilités observées et sur l'axe des abscisses les distances (mesurées à partir du fond de la cellule par exemple). Il faut remarquer que si chaque niveau observé dans l'intérieur de la cellule est défini à $\pm 2 \mu$ près, les visées effectuées sur le plan même de chacune des parois de la cellule (en réalisant la mise au point sur une particule fixée à la paroi) correspondent à des tranches de suspension ayant pour épaisseur la moitié de la profondeur de champ (le reste du champ en profondeur couvre une portion du matériau de la paroi de la cellule). Dans ces conditions les vitesses moyennes des particules observées dans cette tranche de suspension doivent être rapportées, non au plan de la paroi, mais à un plan situé, à l'intérieur de la suspension, à une distance de la paroi égale à $1/4$ de la profondeur du champ soit 1μ .

Nous avons alors vérifié, conformément au principe de l'expérience, que la courbe qui représente les mobilités mesurées à différentes profondeurs dans la cellule est une parabole (fig. 8). L'ouverture et l'orientation de la parabole dépendent bien entendu de la nature du liquide et de la nature des parois solides. Nous plaçons sur la parabole l'horizontale qui correspond aux niveaux stationnaires et qui nous permet de connaître la mobilité d'électrophorèse. D'après la géométrie de la parabole on sait que le double de la flèche tracée entre cette droite et le sommet est égal à la distance verticale mesurée entre cette droite et les intersections de la parabole avec les droites représentant les positions des parois ; nous aurons par conséquent deux moyens de déterminer la mobilité d'électroosmose.

Résultats. — ÉTUDE DE HCl. — Il n'est pas possible de travailler à des concentrations en HCl supérieures à 10^{-3} M, car la sédimentation rapide de la suspension dans la cellule empêche toute mesure. Nous avons représenté sur la figure 9 les points correspondant aux mobilités d'électrophorèse et d'électroosmose en fonction du logarithme de la concentration. On remarque que les points expérimentaux s'alignent sur deux segments de droites qui, si on les extrapole, concourent en un point d'ordonnée nulle et d'abscisse correspondant à une concentration de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-2}$ M. Le rapport des pentes est sensiblement égal à 3. Nous verrons plus loin que ce fait expérimental est difficilement explicable par l'état actuel de la théorie.

ÉTUDE DE KCl. — Nous avons observé que les mobilités d'électrophorèse variaient très peu en fonction de la teneur en KCl ; par contre les mobilités d'électroosmose s'alignent sur une droite inclinée si on les représente en fonction du logarithme de la concentration, comme l'indique la figure 10.

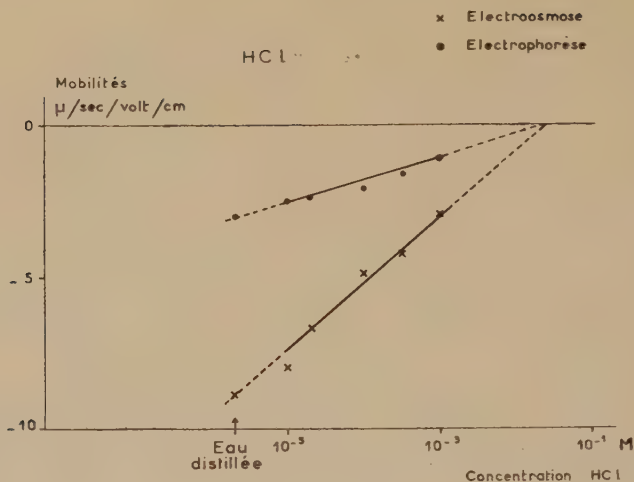


Fig. 9.

ÉTUDE DES MÉLANGES HCl — KCl. — Nous avons étudié des suspensions contenant des proportions d'HCl et de KCl variables (25 p. 100 HCl, 75 p. 100 KCl; 50 p. 100 HCl, 50 p. 100 KCl et 75 p. 100 HCl, 25 p. 100 KCl) et nous avons observé que l'action de l'HCl était prédominante et que le fait de substituer du KCl à de l'eau pure ne changeait pas les valeurs des mobilités d'électrophorèse et d'électrosmose.

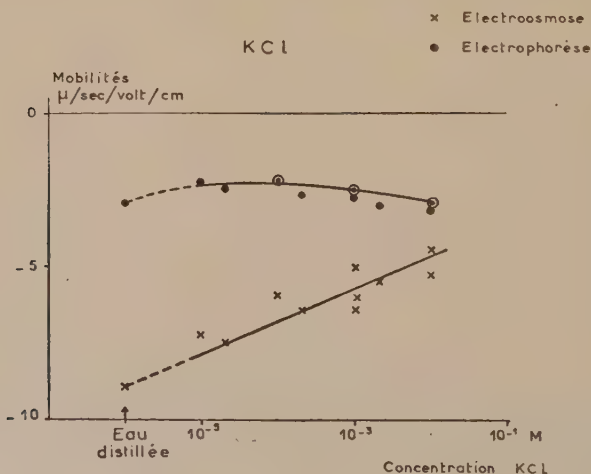


Fig. 10.

ÉTUDE DE L'URÉE ET DE LA THIOURÉE. — L'urée concentrée (6 M) abaisse légèrement les valeurs de mobilités d'électrophorèse et d'électroosmose par rapport à l'interface quartz-eau. La thiourée (0,9 M) s'avère plus efficace, toutefois, le signe de l'électrophorèse et de l'électroosmose est inchangé par rapport à l'interface quartz-eau.

ÉTUDE DU BROMURE DE LAURYLTRIMÉTHYLAMMONIUM. — Nous désignons ce corps par $C_{12}Br$. Sa concentration critique micellaire est de l'ordre de 10^{-2} M. On voit sur la figure 11 qu'aux faibles concentra-

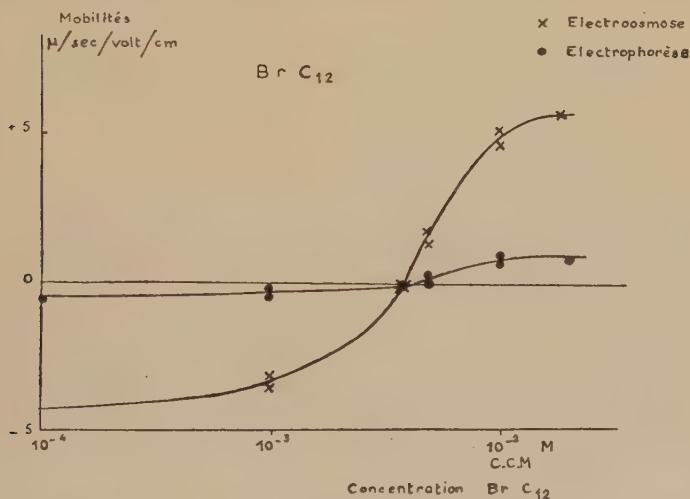


Fig. 11.

tions (10^{-4} M et 10^{-3} M) le signe des mobilités d'électrophorèse et d'électroosmose est inchangé par rapport à celui de l'interface quartz-eau. Le point d'électroneutralité est le même pour la paroi de la cellule et pour la suspension et correspond à une concentration en $C_{12}Br$ de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3}$ M. Au-delà de la concentration critique micellaire les mobilités d'électrophorèse et d'électroosmose varient peu. On remarquera la valeur extrêmement élevée du rapport $\mu_{E.O} / \mu_{E.P.}$ (de l'ordre de 6).

ÉTUDE DE LA SÉRUMALBUMINE. — Nous avons entrepris cette étude dans l'intention de nous placer dans des conditions où, comme le suggère Abramson (3), la surface des particules recouvertes de protéine aurait des propriétés pratiquement identiques à la surface de la paroi de la cellule recouverte également de protéine. Dans ces conditions la détermination du rapport mobilité d'électroosmose/mobilité d'électro-

phorèse pourrait mieux se prêter à l'interprétation que nos autres mesures. Nous avons abordé ce travail par l'étude des mobilités d'électrophorèse et d'électroosmose à pH et force ionique constants, en fonction de la concentration en protéine. La série d'expériences a été effectuée à pH 3,8 et à force ionique $3 \cdot 10^{-3}$. On voit sur la figure 12 qu'à partir d'une concentration de l'ordre de 10^{-4} p. 100 de sérualbumine les mobilités d'électrophorèse et d'électroosmose sont constantes jusqu'à une concentration de l'ordre de 10^{-2} p. 100. Dans ce domaine de concentrations variant de 1 à 100, le rapport des mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse est égal à 1,5.

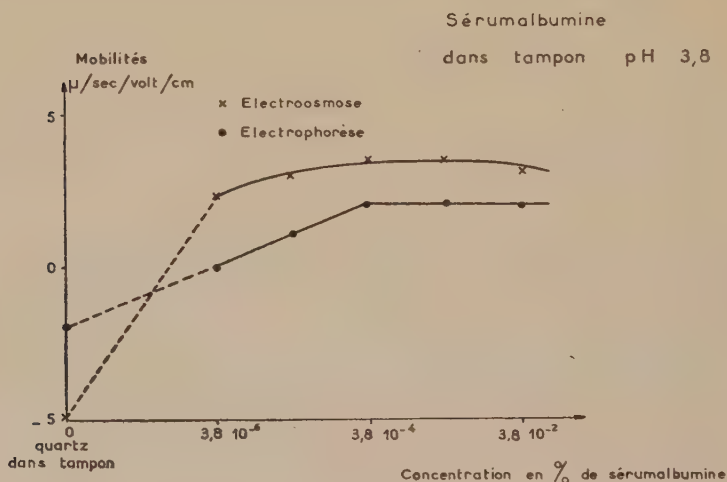


Fig. 12.

Discussion des résultats. — Le potentiel électrocinétique ζ , grandeur susceptible en théorie de caractériser une interface donnée, peut être déterminé en principe à partir de divers phénomènes électrocinétiques. Toutefois, il semble que les formules qui relient le potentiel électrocinétique aux grandeurs expérimentales mesurées par électroosmose ou potentiel d'écoulement soient plus sûres que la formule relative à l'électrophorèse, qui fait encore l'objet de discussions (tout au moins dans le domaine où nous avons travaillé). En particulier certains termes (freinage électrophorétique et relaxation) qui s'introduisent dans l'équation de l'électrophorèse n'apparaissent pas dans l'équation de l'électroosmose.

A. COMPARAISON DES MOBILITÉS D'ÉLECTROOSMOSE ET D'ÉLECTROPHORÈSE. RAPPROCHEMENT DES VALEURS CALCULÉES ET EXPÉRIMENTALES DES MOBILITÉS D'ÉLECTROPHORÈSE. HCl ET KCl. — Dans le cas de l'acide chlorhy-

drique le rapport des mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse est égal à 3 dans le domaine de concentration étudié (10^{-5} à 10^{-3} M). Ce rapport constant, et donc indépendant de la teneur en électrolyte, nous porte à croire que nous n'avons pas à tenir compte dans l'équation d'électrophorèse de l'influence de termes contenant le produit (Ka). Nous avons cependant jugé utile d'évaluer l'influence de ces termes correctifs. Pour cela nous avons calculé des mobilités d'électrophorèse à partir du potentiel électrocinétique déduit de nos résultats d'électroosmose (ζ_{EO}) et nous les avons comparées aux mobilités d'électrophorèse obtenues expérimentalement.

L'équation reliant la mobilité d'électrophorèse au potentiel électrocinétique, dans le cas d'une particule isolante sphérique qui se déplace dans un électrolyte uni-valent, s'écrit d'après Overbeek (26) :

$$\mu_{E.P.} = \frac{D\zeta}{6\pi\eta} \left[f_1(Ka) - \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 f_3(Ka) - \frac{\rho_+ + \rho_-}{2\epsilon} \frac{DkT}{6\pi\eta\epsilon} \left(\frac{\epsilon\zeta}{kT} \right)^2 f_4(Ka) \right].$$

La fonction $f_1(Ka)$ rend compte de l'effet de freinage électrophorétique. Les termes suivants contenant les fonctions $f_3(Ka)$ et $f_4(Ka)$ tiennent compte de l'effet de relaxation (il existe un terme $f_2(Ka)$ qui intervient dans les électrolytes asymétriques). Dans le calcul du terme où intervient la quantité $(\rho_+ + \rho_-)$ (où ρ_+ et ρ_- représentent les coefficients de frottement des ions de l'électrolyte) Overbeek traite d'une façon particulière l'ion H^+ en tenant compte de sa mobilité élevée. $\frac{kT}{\epsilon}$ a une valeur de l'ordre de 25 mV à 25° C (k constante de Boltzmann, T température absolue et ϵ charge de l'électron).

Nous avons fait ce calcul pour trois concentrations ($c = 10^{-5}$ M ; 10^{-4} M ; 10^{-3} M) dans le cas d'HCl et KCl, en attribuant à la particule un rayon de 0,2 μ . Nos résultats sont rassemblés ci-dessous. Les concentrations sont exprimées en molarités et les mobilités en μ /sec/volt/cm.

Concentrations molaires	HCl			KCl		
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
$\mu_{E.P. \text{ calc.}}$	3,3	3,2	2,6	3,7	3,3	4,2
$\mu_{E.P. \text{ exp.}}$	2,5	2	1,2	2,3	2,3	2,5

L'accord, acceptable aux faibles concentrations, devient mauvais à une concentration de 10^{-3} M dans le cas d'HCl ; tandis que pour KCl l'accord est meilleur pour 10^{-4} M que pour 10^{-3} M et 10^{-5} M.

Ainsi le calcul nous conduit à des termes correctifs non négligeables

mais l'accord entre les valeurs de mobilités calculées et expérimentales n'est pas bon.

Dans l'étude des mélanges HCl — KCl, nous trouvons que l'effet de HCl prédomine. Gaudin et Fuerstenau (16) étudiant les potentiels d'écoulement à l'interface quartz-NaCl à différentes concentrations, selon la valeur du pH, signalent un effet analogue.

BROMURE DE LAURYLTRIMÉTHYLAMMONIUM (BrC_{12}). — Nous avons vu plus haut que le rapport des mobilités $\mu_{\text{E.O.}}/\mu_{\text{E.P.}}$ est sensiblement constant et très élevé (de l'ordre de 6). Ceci est d'autant plus surprenant que l'on pouvait s'attendre, tout au moins aux fortes concentrations en BrC_{12} , à voir diminuer les différences éventuelles dans les états de surface des particules et des parois après adsorption de BrC_{12} . Nous remarquons que le point d'électroneutralité correspond à une concentration en BrC_{12} inférieure à la concentration critique micellaire. Nous pouvons rapprocher nos résultats de ceux obtenus par Tamamuchi (33) sur le ClC_{12} adsorbé sur un sol de sulfure d'arsenic (As_2S_3). Il trouve un point d'électroneutralité à 10^{-5} M (ClC_{12}), mais la mobilité de As_2S_3 dans l'eau pure est beaucoup plus faible que celle du quartz. Signalons également que les valeurs de mobilité d'électrophorèse obtenues par Tamamuchi sont faibles, comme celles que nous avons observées.

Ici encore, la proportionnalité des mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse dans un domaine étendu de concentrations pourrait conduire à mettre en doute la validité de l'introduction dans l'équation de l'électrophorèse de termes contenant (Ka).

SÉRUMALBUMINE. — L'étude en fonction de la concentration en sérumalbumine, la force ionique du tampon restant constante, nous fournit, dans un vaste domaine, une valeur constante du rapport mobilité d'électroosmose/mobilité d'électrophorèse, égale à 1,5. Cette valeur concorde avec celle prévue par la théorie : bien que la valeur du produit (Ka) soit égale à 3 (particules de rayon 0,2 μ ; force ionique du tampon $3 \cdot 10^{-3}$) la faible valeur du potentiel électrocinétique déduite de la mobilité d'électroosmose ($\zeta_{\text{E.O.}} \approx 45$ mV) nous indique que l'effet de relaxation sera négligeable ainsi que l'effet de freinage électrophorétique [$f_1(Ka) = 1,1$] (1).

(1) Note postérieure à la soutenance de la thèse.

Signalons que des mesures, réalisées récemment par Mlle N. Benhamou, de mobilités d'électroosmose et d'électrophorèse en fonction de la concentration en sérumalbumine à force ionique 10^{-2} ($Ka \approx 100$) conduisent à un rapport de mobilités $\mu_{\text{E.O.}}/\mu_{\text{E.P.}} = 1,5$ alors que pour cette valeur de Ka on pourrait s'attendre à $\mu_{\text{E.O.}}/\mu_{\text{E.P.}} \approx 1$.

B. COMPARAISON DU POTENTIEL ÉLECTROKINÉTIQUE DÉDUIT DE L'ÉLECTRO-OSMOSE AUX DONNÉES DE LA LITTÉRATURE. — Nous avons vu ci-dessus que l'on pouvait comparer $\zeta_{E.O.}$ aux valeurs de ζ obtenues à partir de diverses méthodes. Nous devons évidemment faire cette comparaison à une même interface. Il est bien difficile cependant dans le cas d'un solide comme le « quartz » de définir un état de surface. Plusieurs chercheurs (Van Rutten (35), O'Connor et Buchanan (25)), ont indépen-

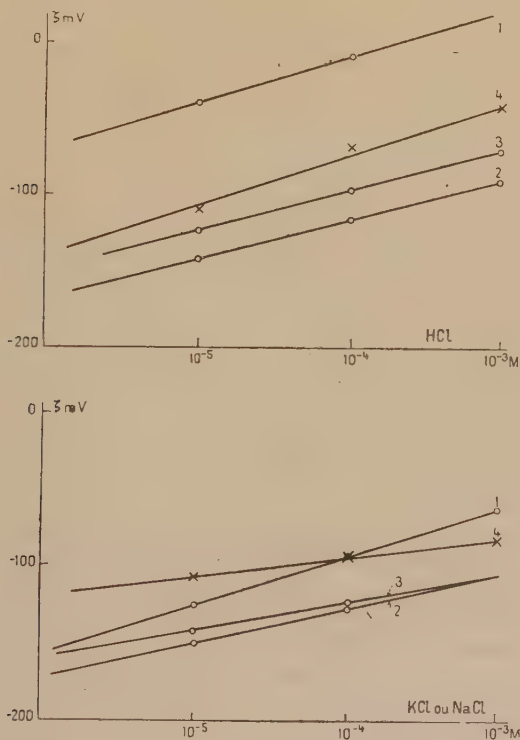


Fig. 13.

damment signalé que pour une même interface de « quartz » dans l'eau, l'histoire de la surface (traitement thermique, nettoyage, passage de courant alternatif) avait une influence considérable sur son comportement électrocinétique.

Pour mémoire, nous comparons (fig. 13) nos résultats à ceux, obtenus par des méthodes très diverses, par Dulin et Elton (13), par Van Rutten (35) et par Gaudin et Fuerstenau (16), ces auteurs ont travaillé

aux interfaces « quartz »-HCl et « quartz »-KCl ou NaCl. Nous indiquons ci-dessous le type de surface et la méthode employée.

N° de la droite (fig. 13)	Auteurs	Type de surface	Méthode
1	Gaudin et Fuerstenau	Cristaux de quartz naturel agglomérés sous forme de diaphragme	Potentiel d'écoulement
2	Dulin et Elton	Poudre de silice vitrifiée	Vitesse de sédimentation des suspensions
3	Van Rutten	Plaque de silice vitrifiée	Électroosmose (cellule ouverte)
4	M. Baruch	Plaque de silice vitrifiée	Électroosmose (cellule fermée)

C. MOBILITÉS D'ÉLECTROPHORÈSE ET STRATIFICATION. — Les différences de variations de mobilité d'électrophorèse en fonction de la concentration en HCl et en KCl paraissent imposer un rapprochement avec l'allure des strates observées dans ces mêmes électrolytes. En effet, nous avons, d'une part, obtenu des mobilités d'électrophorèse variant de 3,1 à 1,2 μ /sec/volt/cm quand la concentration en HCl passe de 10^{-5} M à 10^{-3} M (fig. 9) tandis que pour une variation de concentration en KCl de 10^{-5} M à 10^{-2} M la valeur de la mobilité est pratiquement constante et égale à 2,3 μ /sec/volt/cm (fig. 10). D'autre part, l'effet de la teneur en HCl sur l'aspect des strates est remarquable (fig. 1) tandis que l'effet de KCl est pratiquement inexistant.

*
* *

Nous avons précisé au cours du présent travail les conditions dans lesquelles le phénomène de stratification se manifestait dans le cas de suspensions aqueuses de silice vitrifiée.

Dans les conditions où nous avons effectué l'étude de l'équilibre de répartition des suspensions nous n'avons pu mettre en évidence aucune interaction entre les particules.

Dans l'étude de la microélectrophorèse des particules nous avons rencontré des difficultés dans l'interprétation de nos résultats (principalement dans la comparaison entre les mobilités d'électroosmose et

d'électrophorèse), difficultés qui pourraient conduire à envisager que dans son état actuel la théorie n'est pas définitive. Enfin nous avons tenté de faire un rapprochement entre la variation de la mobilité d'électrophorèse des particules en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium à différentes concentrations et l'effet très sensible de l'acide chlorhydrique dans le phénomène de stratification.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. A. ABRAMSON. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 289.
- (2) H. A. ABRAMSON et E. B. GROSSMAN. — *J. Gen. Physiol.*, 1931, **14**, 503.
- (3) H. A. ABRAMSON, L. S. MOYER et M. H. GORIN. — *The Electrophoresis of Proteins*. Reinhold, New York, 1942, 52.
- (4) R. AUDUBERT. — *Ann. Phys.*, 1922, **18**, 5. Paris.
- (5) C. BARUS. — *Bull. U. S. Geol. Survey*, 1886, **5**, 515.
- (6) S. BERG. — *Studies on Particle Size Distribution*. Copenhagen, Ingeniørvideenskabelige Skrifter, 1940, **2**, 186.
- (7) F. BOOTH. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, A **203**, 514.
- (8) W. H. BREWER. — *Mem. Nat. Acad. Sci. Washington*, 1884, **2**, III, 165.
- (9) N. CHOUCROUN. — *C. R. Acad. Sci.*, 1933, **196**, 777.
- (10) A. CLAVIER. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 283.
- (11) A. COTTON et H. MOUTON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1904, **138**, 1584.
- (12) P. DEBYE et E. HUCKEL. — *Phys. Z.*, 1924, **25**, 49.
E. HUCKEL. — *Phys. Z.*, 1924, **25**, 204.
- (13) C. I. DULIN et G. A. H. ELTON. — *J. Chem. Soc.*, avril 1953, 1168.
- (14) R. ELLIS. — *Z. Phys. Chem.*, 1912, **78**, 321.
- (15) P. EHRENBERG et K. SCHULTZE. — *Koll. Z.*, 1914, **15**, 183.
- (16) A. M. GAUDIN et D. W. FUERSTENAU. — *Trans. A. I. M. M. E.*, 1955, **202**, 66.
- (17) H. VON HELMHOLTZ. — *Wied. Ann.*, 1879, **7**, 337.
- (18) D. C. HENRY. — *Proc. Roy. Soc., London*, 1931, A **133**, 106.
- (19) C. G. A. HILL. — *Discussion Faraday Soc.*, 1954, n° 18, 193.
- (20) S. KOMAGATA. — *Researches Electrotech. Lab. Tokyo Comm.* n° 348, 1933.
J. ALLEN. — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 488.
- (21) J. LA ROCCA et H. M. BURLAGE. — *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1945, **34**, 302.
- (22) C. E. MENDENHALL et M. MASON. — *Proc. Nat. Acad. Sci., Washington*, 1923, **9**, 199.
- (23) M. MOONEY. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 396.
- (24) C. G. T. MORISON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1925, A **108**, 280.
- (25) D. J. O'CONNOR et A. S. BUCHANAN. — *Trans. Farad. Soc.*, 1956, **52**, 397.
- (26) J. TH. G. OVERBEEK. — *Koll. Beih.*, 1943, **54**, 287.
- (27) J. PERRIN. — *Les Atomes*. Presses Universitaires de France, 1948, chapitre III.
- (28) J. PERRIN. — *J. Chim. Phys.*, 1904, **2**, 601.

- (29) A. J. RUTGERS, L. FACQ et J. L. VAN DER MINNE. — *Nature*, 1950, **160**, 100.
- (30) TH. SCHLOESING. — *C. R. Acad. Sci.*, 1874, **79**, 377.
- (31) M. E. SMITH et M. W. LISSE. — *J. Phys. Chem.*, 1936, **40**, 399.
- (32) M. VON SMOLUCHOWSKI. — *Bull. Acad. Sci.*, Cracovie, 1903, 182. Le travail de 1913 est publié dans GRAETZ : *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*. Leipzig, 1921, II, 366.
- (33) B. TAMAMUCHI. — *Koll. Z.*, 1957, **150**, 44.
- (34) K. VAN DER GRINTEN. — *J. Chim. Phys.*, 1926, **23**, 209.
- (35) F. VAN RUTTEN. — *Thèse Paris*, 1956.
- (36) W. R. WILLIAMS. — *Forschungen auf dem Gebiete d. Agrikulturphysik*, 1895, **18**, 257.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Influence de la constante dielectrique du solvant
sur la constante de dissociation des sels.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 janvier 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

